

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑪ DE 3920129 A1

⑳ Aktenzeichen: P 39 20 129.5
㉑ Anmeldetag: 20. 6. 89
㉒ Offenlegungstag: 28. 12. 89

⑤1 Int. Cl. 4:
H01 M 6/12
H 01 M 6/18
H 01 M 10/38
G 02 F 1/17
H 01 G 9/02
// C03C 3/00,
C04B 35/10,35/46,
C08L 23/06,25/02,
33/12,71/02,77/00

DE 3920129 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
21.06.88 JP 63-151110 09.08.88 JP 63-197173

⑦1 Anmelder:
Ricoh Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:
Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 8000 München; Gudel,
D., Dr.phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000
München

⑦2 Erfinder:
Yoneyama, Sachiko, Yokohama, Kanagawa, JP;
Ohsawa, Toshiyuki, Kawasaki, Kanagawa, JP;
Kimura, Okitoshi, Tokio/Tokyo, JP; Kabata,
Toshiyuki, Yokohama, Kanagawa, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Elektrochemische Vorrichtung

Es wird eine elektrochemische Vorrichtung beschrieben, die mindestens ein Paar Elektroden; und einen dazwischen angeordneten festen oder feststoffähnlichen Verbundelektrolyten enthält. Im festen oder feststoffähnlichen Verbundelektrolyten sind im wesentlichen gleichmäßige, kugelförmige Teilchen dispergiert, die keine oder im wesentlichen keine Elektronenleitfähigkeit aufweisen.

DE 3920129 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine elektrochemische Vorrichtung, die beispielsweise als Batterie, elektrochrome Vorrichtung oder Kondensator verwendet werden kann.

In letzter Zeit hat sich ein starkes Bedürfnis nach festen elektrochemischen Vorrichtungen ergeben, die sich elektrochemischer Reaktionen bedienen. Da herkömmliche Vorrichtungen, in denen elektrochemische Reaktionen ablaufen, wie Batterien und elektrochrome Elemente, sich einer Elektrolytlösung bedienen, kommt es aufgrund von undichten Stellen und durch Verdampfung der Elektrolytlösung leicht zu Betriebsstörungen. Um diese Schwierigkeiten auszuschalten und die Betriebssicherheit dieser Vorrichtungen zu verbessern, wurde in JP-A-62-5 506 eine Gelbildung der Elektrolytlösung und in JP-A-63-58 704 eine Verfestigung dieser Lösung vorgeschlagen.

Ferner ist in Polymer, Bd. 14 (1973), Seite 589 ein polymerer, fester Elektrolyt von hoher ionischer Leitfähigkeit beschrieben.

In jüngster Zeit werden polymere, feste Elektrolyte, die kein Lösungsmittel enthalten, intensiv untersucht. Man nimmt an, daß die vorerwähnten Schwierigkeiten herkömmlicher Vorrichtungen damit gelöst werden können. Da jedoch ein im Gelzustand vorliegender Elektrolyt keine ausreichende mechanische Festigkeit aufweist, kommt es bei dessen Anwendung in einer dünnen Vorrichtung leicht zu einem Kurzschluß zwischen den Elektroden oder zu einem Bruch der Vorrichtung beim praktischen Einsatz. Daher eignen sich Elektrolyten im Gelzustand nicht für dünne Vorrichtungen.

Herkömmliche polymere, feste Elektrolyten von hoher ionischer Leitfähigkeit sind im allgemeinen so weich, daß sie keine selbsttragenden Eigenschaften besitzen. Daher bringen diese polymeren, festen Elektrolyten die gleichen Schwierigkeiten wie im Gelzustand vorliegende Elektrolyten mit sich. Außerdem besteht bei derartigen polymeren, festen Elektrolyten eine erhebliche Schwierigkeit darin, daß sie in Form einer Dünnschicht angeordnet werden müssen, um den Innenwiderstand der Vorrichtung zu vermindern.

Zur Überwindung der vorerwähnten Schwierigkeiten, einschließlich des Kurzschlusses zwischen den Elektroden, wurde vorgeschlagen, einem festen Elektrolyten ein poröses Material und einen Füllstoff einzuverleiben; vgl. z.B. JP-A-601 95 878 und JP-A-60-1 65 058. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß eine Elektrolytschicht von gleichmäßiger Dicke nicht herstellbar ist, so daß bei Verwendung der Elektrolytschicht in einer elektrochromen Vorrichtung die erzeugten Farben ungleichmäßig ausfallen oder die Betriebssicherheit bei wiederholter Anwendung abnimmt.

Neben dem vorerwähnten Verfahren existiert ein Verfahren zur Abscheidung von Polyethylenoxid auf einem als Elektrode dienenden Schichtträger. Dieses Verfahren ermöglicht es, den festen Elektrolyten gleichmäßig in ausreichend dünner Beschaffenheit bereitzustellen, hat jedoch den Nachteil, daß die Abscheidung des Polyethylenoxids selbst schwierig ist und es zu sehr kleinen Kurzschlüssen kommt, wenn eine Elektrolytschicht von großer Fläche verwendet wird.

Bei Batterien nimmt der Bedarf an feststoffähnlichen, dünnen Batterien ständig zu. Jedoch läßt sich eine gleichmäßig dünne Elektrolytschicht zur Verwendung in feststoffähnlichen, dünnen Batterien nach herkömmlichen Verfahren nicht in zufriedenstellender Weise erhalten.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine elektrochemische Vorrichtung bereitzustellen, die über längere Zeiträume hinweg eine hohe Betriebssicherheit gewährleistet und die sich eines festen oder feststoffähnlichen Elektrolyten (nachstehend als "fester Elektrolyt" bezeichnet) bedient.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine elektrochemische Vorrichtung gelöst, die folgendes enthält: (1) mindestens ein Paar Elektroden, (2) einen zwischen den Elektroden angeordneten festen Verbundelektrolyten und (3) im wesentlichen gleichmäßige kugelförmige Teilchen, die keine oder im wesentlichen keine Elektronenleitfähigkeit aufweisen und die im Verbundelektrolyten dispergiert sind. Vorzugsweise weist der feste Verbundelektrolyt folgende Bestandteile auf: (a) ein polymeres Material, (b) ein Elektrolytsalz, das ein Lösungsmittel enthalten kann und (c) die im festen Verbundelektrolyten dispergierten gleichmäßigen, kugelförmigen Teilchen.

Die Erfindung beruht auf dem Befund, daß die Schwierigkeiten von herkömmlichen polymeren, festen Elektrolyten in elektrochemischen Vorrichtungen, die durch eine ungleichmäßige Dicke einer polymeren, festen Elektrolytschicht hervorgerufen werden und die dazu führen, daß ein ungleichmäßiges elektrisches Feld an das Elektrodenpaar der elektrochemischen Vorrichtung angelegt wird, überwunden werden können, indem man im polymeren festen Elektrolyten gleichmäßige, kugelförmige Teilchen dispergiert. Ferner läßt sich erfindungsgemäß auf einfache Weise eine gleichmäßige dünne Schicht eines Elektrolyten erhalten.

Nachstehend wird die Erfindung anhand der Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 einen teilweisen schematischen Querschnitt eines Beispiels einer erfindungsgemäßen elektrochemischen Vorrichtung in Form einer Sekundärbatterie;

Fig. 2 einen partiellen schematischen Querschnitt eines weiteren Beispiels für eine erfindungsgemäße elektrochemische Vorrichtung in Form einer Sekundärbatterie;

Fig. 3 einen partiellen schematischen Querschnitt eines weiteren Beispiels einer erfindungsgemäßen elektrochemischen Vorrichtung in Form einer Sekundärbatterie; und

Fig. 4 einen partiellen schematischen Querschnitt einer erfindungsgemäßen elektrochemischen Vorrichtung in Form einer elektrochromen Vorrichtung.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäß verwendeten kugelförmigen Teilchen keine oder im wesentlichen keine Elektronenleitfähigkeit auf. Z.B. beträgt ihre Elektronenleitfähigkeit 10^{-10} S/cm oder weniger. Jedoch können diese Teilchen Ionenleitfähigkeit besitzen. Der Grund hierfür ist, daß kugelförmige Teilchen mit Ionenleitfähigkeit die Bewegung von Ionen nicht behindern und damit die in der elektrochemischen Vorrichtung eingesetzten kugelförmigen Teilchen die Betriebseigenschaften der Vorrichtung nicht beeinträchtigen. Ferner

kommt es bei Verwendung von kugelförmigen Teilchen mit Ionenleitfähigkeit nicht zu einer Verringerung der Konzentration der Trägerionen eines Elektrolytsalzes, das an einer Elektrolytschicht dissoziiert sein kann, so daß eine stabile Ionenzufuhr ermöglicht wird, was die Betriebsstabilität der Vorrichtung gewährleistet.

Somit besitzen die kugelförmigen Teilchen vorzugsweise Ionenleitfähigkeit, jedoch können erfindungsgemäß auch solche Teilchen ohne Ionenleitfähigkeit verwendet werden.

Die kugelförmigen Teilchen können beispielsweise aus Kunststoffen und Glas bestehen.

Beispiele für Kunststoffe sind Phenolharz, vernetztes Divinylbenzol-Polymer, Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Nylon, Polyethylen, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Copolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid und Polymere mit einem Gehalt an einem dieser Copolymeren als Seitenkette. Ferner kommen anorganische Materialien in Frage, wie Kronglas, andere Gläser, z.B. NASICON und LISICON, Aluminiumoxid und Titandioxid.

Vorzugsweise sind die kugelförmigen Teilchen in gewissem Umfang porös, wobei aber ihre kugelförmige Gestalt erhalten bleibt. Die Poren in den kugelförmigen Teilchen erleichtern die Ionenleitung.

Bei Verwendung in einer elektrochromen Vorrichtung sind die kugelförmigen Teilchen vorzugsweise weiß oder farblos und durchsichtig.

Die kugelförmigen Teilchen weisen einen Durchmesser im Bereich von 0,1 bis 50 µm, vorzugsweise von 0,3 bis 20 µm und insbesondere von 0,5 bis 10 µm auf. Somit liegt die Dicke einer Elektrolytschicht, in der diese kugelförmigen Teilchen verteilt sind, im Bereich von 0,1 bis 50 µm.

In der Elektrolytschicht sind die vorerwähnten kugelförmigen Teilchen gleichmäßig in einer Anzahl von 2000 oder darunter pro 1 mm² je nach dem Teilchendurchmesser der Teilchen verteilt. Beispielsweise sind es 50 bis 200 Teilchen mit einem Durchmesser von 2 bis 3 µm pro 1 mm².

Vorzugsweise weisen die kugelförmigen Teilchen einen Flachheitswert von 0 bis 5% auf, wobei der Flachheitswert gemäß folgender Gleichung definiert ist:

$$\frac{a-b}{b} \times 100\%$$

worin a den maximalen Durchmesser und b den minimalen Durchmesser des kugelförmigen Teilchens bedeutet.

Vorzugsweise liegt die Streuung der einzelnen Durchmesser der Teilchen im Bereich von $\pm 5\%$ oder darunter.

Die aus Kunststoff bestehenden kugelförmigen Teilchen können beispielsweise durch Emulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation hergestellt werden.

Bei Verwendung anderer Materialien, z.B. von Glas, lassen sich die kugelförmigen Teilchen durch Pulverisieren des Materials herstellen. Sie lassen sich bei Einsatz geeigneter Materialien auch durch Kristallzüchtung erhalten.

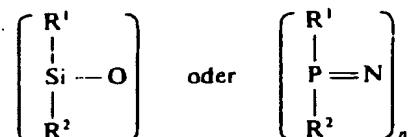
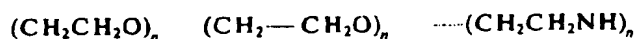
Vorzugsweise beträgt der Volumenanteil der im festen Elektrolyten dispergierten kugelförmigen Teilchen etwa 0,1 bis etwa 50 Vol-% und insbesondere 1 bis 20 Vol-%.

Der erfindungsgemäß verwendete feste Elektrolyt enthält ein als Matrix dienendes Polymer, ein als Träger dienendes Elektrolytsalz und die vorerwähnten kugelförmigen Teilchen. Er besitzt eine hohe Ionenleitfähigkeit aber eine niedrige Elektronenleitfähigkeit. Der feste Elektrolyt kann ferner Additive zur Förderung seiner Ionenleitung enthalten.

Beispiele für Additive zur Förderung der Ionenleitung des Elektrolyten sind Etherverbindungen, wie Polyethylenglykol, Monomethoxypolyethylenglykol, Dimethoxypolyethylenglykol, Polypropylenglykol, Dimethoxyethan, Ethoxymethoxyethan, Diethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldibutylether, Tetrahydrofuran und Derivate davon; sowie andere Verbindungen, wie Propylencarbonat, Ethylencarbonat, γ -Butyrolacton, 1,3-Dioxolan, 4-Methyldioxolan, Sulfolan, 3-Methylsulfolan, Dimethylformamid und N-Dimethylacetamid. Diese Additive können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden. Durch Zugabe von einem dieser Materialien zum festen Elektrolyten kann die Ionenleitung des polymeren, festen Elektrolyten erheblich gesteigert werden.

Die vorstehenden Verbindungen können auch als Lösungsmittel zur Herstellung der erfindungsgemäßen festen Elektrolyten verwendet werden, wie nachstehend näher erläutert wird.

Spezielle Beispiele für als Matrix dienende Polymere sind Polyacrylnitril, Polyvinylidenfluorid, Polyethylenoxid, Polyethylenimin und Polymere, die in der Haupt- oder Nebenkette folgende Reste enthalten:



worin R^1 und R^2 jeweils ein Polyalkylenoxid oder ein Polyethylenimin bedeuten.

Im festen Elektrolyten wird vorzugsweise vernetztes Polyalkylenoxid und insbesondere vernetztes Polyethylenoxid verwendet.

Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Elektrolytsalze sind Elektrolyte, die Anionen, wie SCN^- , Cl^- , Br^- ,

J^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , ClO_4^- , SbF_6^- , CF_3SO_3^- und Br_4^- (worin R einen Alkylrest, eine Phenylgruppe oder ein Halogenatom bedeutet), z. B. BBu_4^- , B(Ph)_4^- und BF_4^- , und Kationen, wie Alkalimetallkationen, z. B. Li^+ , Na^+ und K^+ , oder organische Kationen, z. B. $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, enthalten.

Die Salze, die aus BR_4^- , worin R einen Alkylrest, eine Phenylgruppe oder ein Halogenatom, z. B. BBu_4^- , B(Ph)_4^- und BF_4^- , bedeutet, und aus Gegenkationen bestehen, besitzen als Elektrolytsalze im vorerwähnten festen Elektrolyten so gute reversible Dotierungs- und Entdotierungseigenschaften, daß sie mit besonderem Erfolg für Sekundärbatterien verwendet werden können.

Im allgemeinen ist die Dissoziation der Elektrolytsalze je nach Art des Elektrolyten stark unterschiedlich. Insbesondere wird bei Veränderung des Kations des Elektrolytsalzes auch bei gleichbleibender Elektrolytsalzkonzentration die Konzentration an Trägerionen und demzufolge auch die Ionenleitfähigkeit des Salzes verändert.

Was die vorerwähnten BR_4^- -Salze betrifft, so ist es im Hinblick auf eine Optimierung der Ionenleitfähigkeit des festen Elektrolyten und auf eine Minimierung der Salzkonzentrationsabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit bevorzugt, daß die Gitterenergie der Elektrolytsalze 750 kJ/Mol oder weniger beträgt.

Bei Verwendung der vorstehenden Salze in einer Sekundärbatterie ist es bevorzugt, daß die Konzentration der einzelnen Salze so beschaffen ist, daß die Elektrolytsalzkonzentration pro Ionendissoziationsgruppe, die durch das Verhältnis der Anzahl der Salz-moleküle zur Gesamtzahl der Struktureinheiten einer Polymermatrix und zu den Molekülen des Lösungsmittels, wenn dies im festen Elektrolyten Verwendung findet, 0,04 oder mehr beträgt, da die Salzkonzentration eine erhebliche Wirkung auf die Energiekapazität einer Batterie hat. Wenn das Salz in der vorstehend erwähnten Konzentration erhalten ist, können die Dotierungsmittel in konstanter Weise in hoher Konzentration der Elektrode zugeführt werden.

Die bevorzugten Bedingungen im Hinblick auf die Salze von BR_4^- gelten nicht nur für eine Sekundärbatterie, sondern auch für eine elektrochrome Vorrichtung und für andere elektrochemische Vorrichtungen.

Ein fester Elektrolyt, in dem gleichmäßige, kugelförmige Teilchen dispergiert sind, läßt sich beispielsweise folgendermaßen herstellen:

Ein Elektrolytsalz und die kugelförmigen Teilchen werden zu einem polymerisierbaren Material, wie einem Acrylmonomeren oder einem Epoxymonomeren, die durch Einwirkung von Elektronenstrahlen, Licht oder Wärme polymerisiert werden können, gegeben, und in einem Lösungsmittel, wie es vorstehend als Additiv zur Förderung der Ionenleitung des Elektrolyten erwähnt worden ist, zusammen mit einem Radikalbildungsmittel gelöst und gleichmäßig dispergiert. Die auf diese Weise hergestellte Dispersion wird auf einen Schichtträger unter Bildung einer filmförmigen Schicht aufgebracht und mit Elektronenstrahlen, Licht oder Wärme behandelt, um die filmförmige Schicht zu polymerisieren, wodurch man einen schichtförmigen, festen Elektrolyten erhält. Je nach dem Polymerisationsgrad kann der folienförmige Elektrolyt als gelähnliche Elektrolytfolie hergestellt werden.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, ein Elektrolytsalz zu einem polymerisierbaren Material, das in einem Lösungsmittel gelöst ist, zusammen mit einem Radikalbildner zu geben, und dadurch ein Reaktionsgemisch zu bilden. Dieses Reaktionsgemisch wird beispielsweise durch Einwirkung von Elektronenstrahlen, Licht oder Wärme polymerisiert, wodurch man einen polymeren, festen Elektrolyten erhält. Enthält der auf diese Weise hergestellte polymere Elektrolyt ein Polymer, wie Polyethylenoxid, so wird er zur Bildung einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel gelöst. In dieser Lösung werden die kugelförmigen Teilchen gleichmäßig unter Bildung einer Dispersion dispergiert. Diese Dispersion wird auf den Schichtträger unter Bildung einer filmförmigen Schicht aufgebracht und getrocknet. Auf diese Weise entsteht auf dem Schichtträger ein folienförmiger, fester oder feststoffähnlicher Elektrolyt.

Wird der auf diese Weise hergestellte polymere, feste Elektrolyt weiter vernetzt oder modifiziert, so werden vernetzbare, funktionelle Gruppen in den polymeren, festen Elektrolyten nach herkömmlichen Verfahren eingeführt oder der polymere, feste Elektrolyt wird zusammen mit einem Vernetzungsmittel zu einem vernetzbaren Material gegeben. Eine derartige Vernetzung oder Modifikation kann entweder im Verlauf der Bildung des vorerwähnten Elektrolytfilms auf dem Schichtträger oder nach der Bildung des Elektrolytfilms durchgeführt werden.

Eine erfindungsgemäße elektrochemische Vorrichtung kann unter Verwendung des vorerwähnten festen Elektrolyten, in dem die gleichmäßigen, kugelförmigen Teilchen dispergiert sind, in Kombination mit einem Paar von Elektroden, in dem ein elektrisch leitendes Polymer als aktives Material verwendet wird, hergestellt werden.

Die vorstehenden Elektroden können aus Chrommaterialien, wie Wolframsäure, anorganischen Materialien zur Verwendung in Elektroden von Batterien, wie Mangandioxid, Titandisulfid und Lithium, oder aus organischen Materialien, wie elektrisch leitenden Polymermaterialien, hergestellt werden.

Ein fester Elektrolyt, in dem die gleichmäßigen, kugelförmigen Teilchen dispergiert sind, kann als Separator für eine erfindungsgemäße elektrochemische Vorrichtung eingesetzt werden. Wird der feste oder feststoffähnliche Elektrolyt als Separator verwendet, so läßt sich die Innenimpedanz der Vorrichtung erhöhen, da der Separator Ionenleitfähigkeit aufweist. Insbesondere läßt sich bei Verwendung des festen oder feststoffähnlichen Elektrolyten als Separator für eine Lithiumbatterie die Lebensdauer der Batterie beträchtlich verlängern, da der Dendrit von Lithium wesentlich langsamer als bei Verwendung von herkömmlichen Separatoren wächst.

Das vorerwähnte, elektrisch leitende Polymer kann durch chemische Polymerisation, elektrolytische Polymerisation oder Plasmapolymerisation hergestellt werden.

Ein Beispiel für eine chemische Polymerisation ist in Conducting Polymers, Bd. 105 (1978) beschrieben.

Bei der Herstellung des elektrisch leitenden Polymeren durch elektrolytische Polymerisation läßt sich ein Polymer von gleichmäßiger Dicke auf einer Elektrolytelektrode bilden. Wir daher ein Kollektor als Elektrolytelektrode verwendet, so können das aktive Material für die Elektrode und die Elektrode gleichzeitig gebildet werden. Dieses Verfahren ist besonders zweckmäßig für die folgenden Stufen der Herstellung der elektrochemi-

schen Vorrichtung.

Eine elektrolytische Polymerisation ist beispielsweise in J. Electrochem. Soc., Bd. 130, Nr. 7 (1983), Seiten 1506 – 1509, Electrochem. Acta, Bd. 27, Nr. 1 (1982), Seiten 61 – 65 und J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984), Seite 1199 beschrieben. Bei der elektrolytischen Polymerisation wird ein Monomer zu einer Lösung eines Elektrolyten gegeben, und ein Paar von Elektroden wird in die Lösung getaucht oder ein Monomer wird auf einen festen Elektrolyten aufgebracht und ein Paar von Elektroden wird in Kontakt mit dem festen Elektrolyten gebracht. Anschließend wird Spannung an das Elektrodenpaar angelegt, wodurch eine anodische Oxidationspolymerisation oder kathodische Reduktionspolymerisation unter Herstellung eines elektrisch leitenden Polymeren erfolgt. Bei der Durchführung der elektrolytischen Polymerisation unter Verwendung eines festen Elektrolyten anstelle eines Elektrolyten und eines Lösungsmittels läßt sich eine elektrochemische Verbundvorrichtung aus dem festen Elektrolyten und dem elektrisch leitenden Polymeren herstellen.

Wird die vorstehende elektrochemische Vorrichtung als Batterie verwendet, so wird das elektrisch leitende Polymer mit einem Anion oder einem Kation dotiert, so daß es mit elektrischer Energie aufgeladen wird. Diese aufgeladene elektrische Energie wird bei der Entdotierung des elektrisch leitenden Polymeren durch einen externen Kreislauf entladen. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen elektrochemischen Vorrichtung als Batterie ist eine Verwendung als Sekundärbatterie möglich, da die vorstehende Dotierung und Entdotierung reversibel durchgeführt werden kann. Ferner kann der erfindungsgemäß verwendete feste oder feststoffähnliche Elektrolyt zu einer gleichmäßigen, großen Dünnschicht, die frei von sehr kleinen Kurzschlüssen ist, verformt werden. Bei Verwendung in einer Batterie vom Dünnschichttyp kann ein gleichmäßiges elektrisches Feld zwischen einem Paar von Elektroden angelegt werden. Es läßt sich in wirksamer Weise eine Batterie vom Dünnschichttyp mit großen Elektroden, die frei von Kurzschlußproblemen sind, herstellen.

Bei Verwendung der elektrochemischen Vorrichtung als elektrochrome Vorrichtung bedient man sich der Eigenschaft des elektrisch leitenden Polymeren, daß es bei der Dotierung oder Entdotierung seine Farbe ändert. Es läßt sich eine elektrochrome Vorrichtung mit einer vergrößerten Anzeige, die frei von Schwierigkeiten mit sehr kleinen Kurzschlüssen ist, erhalten, indem man den festen oder feststoffähnlichen Elektrolyten verwendet, da zwischen einem Paar der Elektroden ein gleichmäßiges elektrisches Feld angelegt werden kann.

Beispiele für die vorerwähnten elektrisch leitenden Polymeren sind leitende oder halbleitende Polymere, die durch Polymerisation von Pyrrol, Thiophen, Furan, Benzol, Azulen, Anilin, Diphenylbenzidin, Diphenylamin, Triphenylamin oder Derivaten der vorgenannten Monomeren hergestellt worden sind.

Die aus den vorgenannten Monomeren hergestellten Polymeren sind bei der Polymerisation der Monomeren in Kombination mit einem elektrolytischen Anion zur Bildung von Komplexen in der Lage. In Übereinstimmung mit der Oxidations-Reduktions-Reaktion fangen die Komplex-Polymeren Anionen ein oder setzen diese frei.

Beispiele für Ionen, die Komplexe in Kombination mit den elektrisch leitenden Polymeren bilden, sind ClO_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , p-Toluolsulfonsäureanion, Nitrobenzolsulfonsäureanion, komplexe Anionen, wie $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3(4)-}$ und $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ Alkalimetallkationen, wie Na^+ , K^+ und Li^+ , Ammoniumkationen, wie $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ und $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$, und Lewis-Säuren, wie AlCl_3 , FeCl_3 und GaCl_3 .

Vorzugsweise ist das Dotierungsmittel für das elektrisch leitende Polymer vom gleichen Typ, wie das Ion im festen Elektrolyten. Daher wird erfindungsgemäß vorzugsweise das elektrisch leitende Polymer unter Verwendung des gleichen Dotierungsmitteltyps wie das Ion im festen Elektrolyten hergestellt, so daß das elektrisch leitende Polymer direkt als elektrochemisches Element verwendet werden kann. Eine andere Möglichkeit besteht darin, das elektrisch leitende Polymer mit einem Dotierungsmittel, dessen Typ sich von dem Ion im Feststoff oder feststoffähnlichen Elektrolyten unterscheidet, herzustellen, es dann einem Entdotierungsverfahren zu unterwerfen und anschließend mit dem gleichen Typ an Dotierungsmittel wie das Ion im festen Elektrolyten zu dotieren, wodurch man ebenfalls ein elektrochemisches Element erhält. Im allgemeinen gibt es zwei Arten von Entdotierungsverfahren, die chemische Entdotierung und die elektrochemische Entdotierung. Erfindungsgemäß können beide Entdotierungsverfahren gleichermaßen angewandt werden.

Elektroden, die einen unerläßlichen Bestandteil für die elektrochemischen Vorrichtungen darstellen, können aus Polyacetylen, Polythiophen, Poly-p-phenylen, die mit Kationen dotiert sein können, elektrisch leitenden Polymeren, wie Polyphenylen-vinyl oder Polyphenylen-xylo, oder aus Metallen, wie Li, Na, K, Ag, Zn, Al oder Cu, und Legierungen von Li und einem der Metalle Al, Mg, Si, Pb, Ga oder In, hergestellt werden.

Die vorstehenden elektrisch leitenden Polymeren und Metalle wirken als Kollektoren. Vorzugsweise wird jedoch die Kollektorstärke verstärkt, indem man auf einem aktiven Elektrodenmaterial ein Kollektormaterial von hoher elektrischer Leitfähigkeit, z.B. Metalle, wie Ni, Al, Pt und Au, Legierungen, wie rostfreier Stahl, Metalloxide, wie SnO_2 und In_2O_3 , Kohlenstoff und Polypyrrol abscheidet.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel

Gold wird auf einem Aluminium-Schichtträger 1 mit einer Dicke von 10 μm unter Bildung einer Goldschicht 2 mit einer Dicke von 1000 Å abgeschieden. Auf der Goldschicht 2 wird Lithium so abgeschieden, daß sich eine Lithiumschicht 3a mit einer Dicke von 1000 Å darauf bildet.

Eine Flüssigkeit zur Bildung einer festen Elektrolytschicht wird hergestellt, indem man 2 g kugelförmige Keramikeilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2 μm in 10 g Methyläthylketon dispergiert und darin 10 g Polyethylenoxidtriol (PEO), 0,85 g LiBF_4 , 0,01 g Dibutylzinndilaurat und 0,85 g Tolylen-2,4-diisocyanat (TDI) löst.

Die vorstehend erhaltene Flüssigkeit zur Bildung einer festen Elektrolytschicht wird auf die Lithiumschicht 3a gespritzt und 20 Minuten bei 70°C belassen, um das in der Flüssigkeit zur Bildung der festen Elektrolytschicht enthaltene Polyethylenoxidtriol (PEO) zu vernetzen. Dadurch bildet sich auf der Lithiumschicht 3a eine feste

Elektrolytschicht 4a.

Auf der festen Elektrolytschicht 4a wird durch Plasmapolymersation eine Polypyrrolschicht 5 mit einer Dicke von 1000 Å ausgebildet.

Auf die Polypyrrolschicht 5 werden nacheinander, wie in Fig. 1 gezeigt, weitere Schichten, nämlich die Goldschicht 2, die Lithiumschicht 3a, die feste Elektrolytschicht 4a und die Polypyrrolschicht 5 aufgebracht. Man erhält eine 4-lagige 12 V-Batterie, die als erfindungsgemäße elektrochemische Vorrichtung Nr. 1 bezeichnet wird.

In dieser Batterie ist kein Separator vorgesehen. Der feste Elektrolyt besteht aus dem vernetzten Polyethylenoxid und LiBF_4 . Die Gitterenergie des Elektrolyten beträgt 699 kJ/Mol und die Elektrolytsalzkonzentration 0,04.

Die in Fig. 1 mit d bezeichnete Dicke dieser Batterie wird gemessen. Die Batterie wird mit einer konstanten Spannung von 15 V aufgeladen, bis die Ladungsspannung den theoretischen Wert erreicht. Anschließend wird der Verluststrom dieser Batterie gemessen. Ferner wird die Batterie einem Ladungs-Entladungs-Test unterworfen, bei dem sie 100 mal mit einem Strom von 0,01 mA und einer Spannung von 10 V bis 15 V geladen und anschließend wieder entladen wird. Dabei wird die Entladungskapazität (mA × h/g) der Batterie pro 1 g des aktiven Materials der positiven Elektrode, d.h. Polypyrrol, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Beispiel 2

Anilin wird unter Verwendung einer 1,5 n wäßrigen Schwefelsäurelösung mit einem Gehalt an Anilin in einer Menge von 0,5 m und unter Verwendung einer ITO-Glaselektrode 6 als Reaktionselektrode, wie in Fig. 2 gezeigt, bei einem konstanten Strom von 1 mA/cm² und einer Elektrizitätsmenge von 3 C/cm² polymerisiert. Man erhält die in Fig. 2 gezeigte Elektrode mit einer Polyanilinschicht 7.

Diese Elektrode wird ausreichend mit Wasser gewaschen und sodann in 0,2 n Schwefelsäure unter Anlegen eines Potentials von -0,4 V gegen S.C.E (Standardkalomelektrode) entdotiert. Die auf diese Weise entdotierte Elektrode wird sodann gründlich mit Wasser gewaschen und in einer 3,5 m LiBF_4 -Lösung in Propylencarbonat unter Anlegen eines Potentials von 3,8 V als Oxidations- und Reduktionspotential von Li dotiert. Die dotierte Elektrode wird sodann getrocknet. Man erhält eine Verbundelektrode.

Eine Lösung zur Bildung einer festen Elektrolytschicht wird hergestellt, indem man 2 g ionenleitendes, kugelförmiges Polyethylenglykoldiacrylat-Polymer mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 15 µm, das durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden ist, in 10 g Methylethylketon dispergiert und in der Dispersion 10 g Polyethylenoxidtriol (PEO), 0,85 g LiBF_4 , 0,01 g Dibutylzinndilaurat und 0,85 g Tolylen-2,4-diisocyanat (TDI) löst.

Die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit zur Bildung einer festen Elektrolytschicht 4b wird mit einer Auftragungsvorrichtung auf die Verbundelektrode schichtförmig aufgebracht. Auf der Verbundelektrode entsteht dadurch die feste Elektrolytschicht 4b.

Auf die feste Elektrolytschicht 4b wird eine Glaselektrode, die aus einem Glasschichtträger 9 und einer auf dem Glasschichtträger ausgebildeten Lithiumfolie 3b mit einer Dicke von 10 µm besteht, so aufgebracht, daß die Lithiumfolie 3b in Kontakt mit der festen Elektrolytschicht 4b kommt. Dabei wirkt ein Gewicht von 1 kg in senkrechter Richtung zur Elektrodenoberfläche ein. Anschließend wird 20 Minuten auf 70°C erwärmt, um das Polyethylenoxidtriol in der festen Elektrolytschicht 4b zu vernetzen. Man erhält die in Fig. 2 gezeigte Batterie, bei der es sich um die erfindungsgemäße elektrochemische Vorrichtung Nr. 2 handelt.

In dieser Batterie ist kein Separator vorgesehen. Der feste Elektrolyt besteht aus vernetztem Polyethylenoxid und LiBF_4 . Die Gitterenergie des Elektrolyten beträgt 699 kJ/Mol und die Elektrolytsalzkonzentration 0,04.

Die in Fig. 2 mit d bezeichnete Dicke dieser Batterie wird gemessen. Die Batterie wird mit konstanter Spannung von 3,7 V aufgeladen, bis die theoretische Aufladungsspannung erreicht ist. Anschließend wird der Verluststrom der Batterie gemessen. Ferner wird die Batterie einem Ladungs-Entladungs-Test unterworfen, bei dem der Ladungs- und Entladungsvorgang 100mal bei einem Strom von 0,01 mA und einer Spannung von 2,5 V bis 3,7 V wiederholt wird. Dabei wird die Entladungskapazität (mA × h/g) der Batterie pro 1 g des aktiven Materials, d.h. Polyanilin, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Beispiel 3

Es wird die gleiche Verbundelektrode wie in Beispiel 2 hergestellt.

Eine Flüssigkeit zur Bildung einer festen Elektrolytschicht wird hergestellt, indem man 2 g "Micro Pearl SP-205" (Copolymer, das im wesentlichen aus Divinylbenzol-Copolymer besteht) mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 14 µm in 10 g Propylencarbonat dispergiert, mit 0,9 g LiBF_4 versetzt, das Gemisch auf 80°C erwärmt und mit Vinylidenfluorid vernetzt.

Die vorstehende Flüssigkeit zur Bildung eines festen Elektrolyten wird mit einer Auftragvorrichtung schichtförmig auf die vorstehend hergestellte Verbundelektrode aufgebracht. Auf der Verbundelektrode entsteht die feste Elektrolytschicht 4b.

Auf der festen Elektrolytschicht 4b wird eine Glaselektrode, die aus einem Glasschichtträger 9 und einer auf dem Glasschichtträger ausgebildeten Lithiumfolie 3b mit einer Dicke von 10 µm besteht, so aufgebracht, daß die Lithiumfolie 3b in Kontakt mit der festen Elektrolytschicht 4b kommt. Dabei wirkt ein Gewicht von 1 kg in senkrechter Richtung zur Elektrodenoberfläche ein. Anschließend wird auf 80°C erwärmt. Man erhält die in Fig. 2 gezeigte Batterie, bei der es sich um die elektrochemische Vorrichtung Nr. 3 handelt.

In dieser Batterie ist kein Separator vorhanden. Der feste Elektrolyt besteht aus Polyvinylidenfluorid, Propylencarbonat und LiBF_4 . Die Gitterenergie des Elektrolyten beträgt 699 kJ/Mol und die Elektrolytsalzkonzentra-

tion 0,04.

Die in Fig. 2 mit d bezeichnete Dicke dieser Batterie wird gemessen. Die Batterie wird mit einer konstanten Spannung von 3,7 V aufgeladen, bis die theoretische Aufladungsspannung erreicht ist. Anschließend wird der Verluststrom gemessen. Ferner wird die Batterie einem Ladungs-Entladungs-Test unterworfen, bei dem der Ladungs- und Entladungsvorgang 100mal bei einem Strom von 0,01 mA und einer Spannung von 2,5 V bis 3,7 V wiederholt wird. Dabei wird die Entladungskapazität ($\text{mA} \times \text{h/g}$) der Batterie pro 1 g des aktiven Materials der positiven Elektrode, d.h. Polyanilin, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Beispiel 4

Eine Verbundelektrode wird gemäß Beispiel 2 hergestellt, mit der Abänderung, daß die Elektrizitätsmenge, die während der Polymerisation des Anilins fließt, von 3 C/cm^2 auf 30 mC/cm^2 verändert wird.

Eine Flüssigkeit zur Bildung einer festen Elektrolytschicht wird hergestellt, indem man 2 g kugelförmige Keramikteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von $2 \mu\text{m}$ in 10 g eines Lösungsmittelgemisches aus 7 g Propylencarbonat und 3 g 1,2-Dimethoxyethan dispergiert und 0,9 g LiBF_4 und 0,1 g Divinylbenzol als Gelbildungsmittel zusetzt.

Die auf diese Weise hergestellte Flüssigkeit zur Bildung einer festen Elektrolytschicht wird mit einer Auftragvorrichtung schichtförmig auf die vorstehend hergestellte Verbundelektrode aufgebracht und 1 Minute auf 50°C erwärmt. Auf der Verbundelektrode entsteht die feste Elektrolytschicht 4b.

Auf der festen Elektrolytschicht 4b wird eine mit Lithium beschichtete Glaselektrode, die aus einem Glasschichtträger 9 und einer auf dem Glasschichtträger ausgebildeten Lithiumschicht 3b mit einer Dicke von $1 \mu\text{m}$ besteht, so aufgebracht, daß die Lithiumschicht 3b in Kontakt mit der festen Elektrolytschicht 4b kommt. anschließend wird 20 Minuten auf 50°C erwärmt, um die feste Elektrolytschicht 4b zur Gelbildung zu bringen. Man erhält die in Fig. 2 gezeigte Batterie, bei der es sich um die erfindungsgemäße elektrochemische Vorrichtung Nr. 4 handelt.

In dieser Batterie ist kein Separator vorhanden. Der feste Elektrolyt besteht aus Propylencarbonat, 1,2-Dimethoxyethan und Divinylbenzol. Die Gitterenergie des Elektrolyten beträgt 699 kJ/Mol und die Elektrolytsalzkonzentration 0,04.

Die in Fig. 2 mit d bezeichnete Dicke dieser Batterie wird gemessen. Diese Batterie wird mit einer konstanten Spannung von 3,7 V aufgeladen, bis die theoretische Aufladungsspannung erreicht ist. Anschließend wird der Verluststrom der Batterie gemessen. Ferner wird die Batterie einem Ladungs-Entladungs-Test unterworfen, bei dem der Ladungs- und Entladungsvorgang 100mal bei einem Strom von 0,01 mA und einer Spannung von 2,5 bis 3,7 V wiederholt wird. Dabei wird die Entladungskapazität ($\text{mA} \times \text{h/g}$) der Batterie pro 1 g des aktiven Materials der positiven Elektrode, d.h. Polyanilin, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Beispiel 5

Eine Verbundelektrode wird gemäß Beispiel 2 hergestellt, mit der Abänderung, daß die Elektrizitätsmenge, die zum Zeitpunkt der Polymerisation des Anilins fließt, von 3 C/cm^2 auf 30 mC/cm^2 verändert wird.

Eine Flüssigkeit zur Herstellung einer festen Elektrolytschicht wird hergestellt, indem man 2 g kugelförmige Keramikteilchen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von $2 \mu\text{m}$ in 10 g Polyethylenoxidtriol (PEO) dispergiert und in der Dispersion 0,89 g LiBF_4 , 0,01 g Dibutylzinndilaurat, 0,85 g Tolylen-2,4-diisocyanat (TDI) und 1,0 g Propylencarbonat löst.

Die auf diese Weise hergestellte Flüssigkeit zur Bildung eines festen Elektrolyten wird mit einer Auftragvorrichtung schichtförmig auf die vorstehend hergestellte Verbundelektrode aufgebracht und 20 Minuten auf 70°C erwärmt. Dabei erfolgt die Vernetzung des Polyethylenoxidtriols (PEO). Auf der Verbundelektrode entsteht die feste Elektrolytschicht 4b.

Auf der Oberfläche der festen Elektrolytschicht 4b wird auf der der Polyanilinelektrode gegenüberliegenden Seite Lithium in einer Dicke von $1 \mu\text{m}$ abgeschieden. Man erhält eine Batterie, bei der es sich um die erfindungsgemäße elektrochemische Vorrichtung Nr. 5 handelt.

In dieser Batterie ist kein Separator vorhanden. Der feste Elektrolyt besteht aus vernetztem Polyethylenoxid, Propylencarbonat und LiBF_4 . Die Gitterenergie des Elektrolyten beträgt 699 kJ/Mol und die Elektrolytsalzkonzentration 0,1.

Die in Fig. 2 mit d angegebene Dicke dieser Batterie wird gemessen. Die Batterie wird bei einer konstanten Spannung von 3,7 V aufgeladen, bis die theoretische Aufladungsspannung erreicht ist. Anschließend wird der Verluststrom der Batterie gemessen. Ferner wird die Batterie einem Ladungs-Entladungs-Test unterworfen, bei dem der Ladungs- und Entladungsvorgang 100mal bei einem Strom von 0,01 mA und einer Spannung von 2,5 V bis 3,7 V wiederholt wird. Dabei wird die Entladungskapazität ($\text{mA} \times \text{h/g}$) der Batterie pro 1 g des aktiven Materials der positiven Elektrode, d.h. Polyanilin, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Beispiel 6

Eine Verbundelektrode wird gemäß Beispiel 2 hergestellt, mit der Abänderung, daß die Elektrizitätsmenge zum Zeitpunkt der Polymerisation des Anilins von 3 C/cm^2 auf 30 mC/cm^2 verändert wird.

Eine Flüssigkeit zur Herstellung eines festen Elektrolyten wird hergestellt, indem man 2 g kugelförmige Keramikteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von $2 \mu\text{m}$ in 10 g Polyethylenoxidtriol (PEO) dispergiert und in der Dispersion 2,8 g LiB(Ph)_4 , 0,01 g Dibutylzinndilaurat, 0,85 g Tolylen-2,4-diisocyanat (TDI) und 1,0 g Propylencarbonat löst.

Die auf diese Weise hergestellte Flüssigkeit zur Bildung einer festen Elektrolytschicht wird mit einer Auftragvorrichtung schichtförmig auf die vorstehend erhaltene Verbundelektrode aufgebracht und 20 Minuten auf 70°C erwärmt. Dabei erfolgt eine Vernetzung des Polyethylenoxidtriols (PEO). Auf der Verbundelektrode entsteht die feste Elektrolytschicht 4b.

Auf der der Polyanilinelektrode gegenüberliegenden Oberfläche der festen Elektrolytschicht 4b wird Lithium in einer Dicke von 1 µm abgeschieden. Man erhält eine Batterie, bei der es sich um die erfindungsgemäße elektrochemische Vorrichtung Nr. 6 handelt.

In dieser Batterie ist kein Separator vorhanden. Der feste Elektrolyt besteht aus vernetztem Polyethylenoxid, Propylencarbonat und LiB(Ph)₄. Die Gitterenergie des Elektrolyten beträgt 700 kJ/Mol und die Elektrolytsalzkonzentration 0,04.

Die in Fig. 2 mit *d* bezeichnete Dicke der Batterie wird gemessen. Die Batterie wird mit einer konstanten Spannung von 3,7 V aufgeladen, bis die theoretische Aufladungsspannung erreicht ist. Anschließend wird der Verluststrom der Batterie gemessen. Ferner wird die Batterie einem Ladungs-Entladungs-Test unterworfen, bei der die Ladung und Entladung 100mal bei einem Strom von 0,01 mA und einer Spannung von 2,5 bis 3,7 V wiederholt wird. Dabei wird die Entladungskapazität (mA × h/g) der Batterie pro 1 g des aktiven Materials der positiven Elektrode, d.h. Polyanilin, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Beispiel 7

Eine Verbundelektrode wird gemäß Beispiel 2 hergestellt, mit der Abänderung, daß die zum Zeitpunkt der Polymerisation des Anilins fließende Elektrizitätsmenge von 3 C/cm² auf 30 mC/cm² verändert wird.

Eine Flüssigkeit zur Bildung einer festen Elektrolytschicht wird hergestellt, indem man 2 g kugelförmige Keramikteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2 µm in 10 g Polyethylenoxidtriol (PEO) dispergiert und in der Dispersion 0,89 g LiBF₄, 0,01 g Dibutylzinndilaurat, 0,85 g Tolylen-2,4-diisocyanat (TDI) und 1,0 g Ethoxymethoxyethan löst.

Die auf diese Weise hergestellte Flüssigkeit zur Bildung einer festen Elektrolytschicht wird mit einer Auftragvorrichtung schichtförmig auf die vorstehend hergestellte Verbundelektrode aufgebracht und 20 Minuten auf 70°C erwärmt. Dabei kommt es zur Vernetzung des Polyethylenoxidtriols (PEO). Auf der Verbundelektrode entsteht die feste Elektrolytschicht 4b.

Auf der der Polyanilinelektrode gegenüberliegenden Oberfläche der festen Elektrolytschicht 4b wird Lithium in einer Dicke von 1 µm abgeschieden. Man erhält eine Batterie, bei der es sich um die erfindungsgemäße elektrochemische Vorrichtung Nr. 7 handelt.

In dieser Batterie ist kein Separator vorhanden. Der feste Elektrolyt besteht aus vernetztem Polyethylenoxid, Ethoxymethoxyethan und LiBF₄. Die Gitterenergie des Elektrolyten beträgt 700 kJ/Mol und die Elektrolytsalzkonzentration 0,1.

Die in Fig. 2 mit *d* bezeichnete Dicke dieser Batterie wird gemessen. Die Batterie wird mit einer konstanten Spannung von 3,7 V aufgeladen, bis die theoretische Aufladungsspannung erreicht ist. Anschließend wird der Verluststrom der Batterie gemessen. Ferner wird die Batterie einem Ladungs-Entladungstest unterworfen, bei der der Ladungs- und Entladungsvorgang 100mal bei einem Strom von 0,01 mA und einer Spannung von 2,5 bis 3,7 V wiederholt wird. Dabei wird die Entladungskapazität (mA × h/g) der Batterie pro 1 g des aktiven Materials der positiven Elektrode, d.h. Polyanilin, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Beispiel 8

Eine Flüssigkeit zur Bildung einer vernetzten Schicht wird hergestellt, indem man 2 g ionenleitendes, kugelförmiges Polyethylenglykoldiacrylat-Polymer mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 15 µm, das durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden ist, in 10 g Methylethylketon dispergiert und in der Dispersion 10 g Polyethylenoxidtriol (PEO), 0,85 g LiBF₄, 0,01 g Dibutylzinndilaurat und 0,85 g Tolylen-2,4-diisocyanat (TDI) löst. Die auf diese Weise hergestellte vernetzte Schicht wird auf einen Schichtträger aufgebracht und 20 Minuten auf 70°C erwärmt. Auf dem Schichtträger entsteht ein vernetzter Film. Der auf diese Weise hergestellte vernetzte Film wird vom Schichtträger abgeschält und in eine Elektrolytlösung von 4,4 m LiBF₄ in einem Lösungsmittelgemisch aus 7 Gewichtsteilen Propylencarbonat und 3 Gewichtsteilen Dimethoxyethan getaucht.

Wie in Fig. 3 gezeigt, wird der vernetzte Film 4c auf eine Verbundelektrode, die eine ITO-Glaselektrode 9 und darauf eine Polyanilinschicht 7 umfaßt (Verbundelektrode gemäß Beispiel 2) aufgebracht. Auf den vernetzten Film 4c wird eine Glaselektrode, die aus einem ITO-Glasschichtträger 11 und einer auf dem Glasschichtträger aufgetragenen Lithiumfolie 3c mit einer Dicke von 10 µm besteht, aufgebracht. Man erhält die in Fig. 3 gezeigte Batterie, bei der es sich um die elektrochemische Vorrichtung Nr. 9 handelt.

In dieser Batterie besteht der feste Elektrolyt aus dem vernetzten Polyethylenoxid, Methylethylketon und LiBF₄. Die Gitterenergie des Elektrolyten beträgt 699 kJ/Mol und die Elektrolytsalzkonzentration 0,04.

Die in Fig. 3 mit *d* bezeichnete Dicke dieser Batterie wird gemessen. Die Batterie wird bei einer konstanten Spannung von 3,7 V aufgeladen, bis die theoretische Aufladungsspannung erreicht ist. Anschließend wird der Verluststrom der Batterie gemessen. Ferner wird die Batterie einem Ladungs-Entladungs-Test unterworfen, bei der der Ladungs- und Entladungsvorgang 100mal bei einem Strom von 0,01 mA und einer Spannung von 2,5 bis 3,7 V wiederholt wird. Dabei wird die Entladungskapazität (mA × h/g) der Batterie pro 1 g des aktiven Materials der positiven Elektrode, d.h. Polyanilin, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Beispiel 9

Eine Dispersion aus einem Gemisch von 10 Gewichtsteilen Titandisulfid und 1 Gewichtsteil Ruß in Toluol wird so hergestellt, daß das Gewichtsverhältnis des Gemisches aus Titandisulfid und Ruß 10 Gew.-% beträgt.

Die auf diese Weise hergestellte Dispersion wird auf ITO-Glas so aufgebracht, daß sich auf dem ITO-Glas eine aktive Materialschicht mit einem Gehalt an Titandisulfid in einer Dicke von 1 µm befindet. Man erhält eine Verbundelektrode.

Eine Flüssigkeit zur Bildung einer Elektrolytschicht wird hergestellt, indem man 2 g kugelförmige Keramikteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2 µm in 10 g Polyethylenoxidtriol (PEO) dispergiert und in der Dispersion 0,89 g LiBF₄, 0,01 g Dibutylzinndilaurat, 0,85 g Tolylen-2,4-diisocyanat (TDI) und 1,0 g Propylencarbonat löst.

Die auf diese Weise hergestellte Flüssigkeit zur Bildung einer festen Elektrolytschicht wird mit einer Auftragvorrichtung schichtförmig auf die vorstehend hergestellte Verbundelektrode aufgebracht und 20 Minuten auf 70°C erwärmt. Dabei erfolgt eine Vernetzung des Polyethylenoxidtriols (PEO). Auf der Verbundelektrode entsteht die feste Elektrolytschicht 4b.

Auf der der Polyanilinelektrode gegenüberliegenden Oberfläche der festen Elektrolytschicht 4b wird Lithium in einer Dicke von 1 µm abgeschieden. Man erhält eine Batterie, bei der es sich um die erfindungsgemäße elektrochemische Vorrichtung Nr. 9 handelt.

In dieser Batterie besteht der feste Elektrolyt aus vernetztem Polyethylenoxid, Propylencarbonat und LiBF₄. Die Gitterenergie des Elektrolyten beträgt 600 kJ/Mol und die Elektrolytsalzkonzentration 0,1.

Die in Fig. 2 mit d bezeichnete Dicke dieser Batterie wird gemessen. Die Batterie wird mit einer konstanten Spannung von 3,7 V aufgeladen, bis die theoretische Aufladungsspannung erreicht ist. Anschließend wird der Verluststrom der Batterie gemessen. Ferner wird die Batterie einem Ladungs-Entladungs-Test unterworfen, bei der der Ladungs- und Entladungsvorgang 100mal bei einem Strom von 0,01 mA und einer Spannung von 2,5 bis 3,7 V wiederholt wird, dabei wird die Entladungskapazität (mA × h/g) der Batterie pro 1 g des aktiven Materials der positiven Elektrode, d.h. Polyanilin, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Beispiel 10

Anilin wird in 1 m Salzsäure in einer Konzentration von 0,6 m gelöst. Ammoniumpersulfat wird in 1 m Salzsäure in einer Konzentration von 0,25 m gelöst. Die Ammoniumpersulfatlösung wird zur Anilinlösung zugetropft. Es wird 2 Stunden bei 10°C gerührt. Dabei polymerisiert das Anilin unter Bildung von Polyanilin. Das Polyanilin wird über Nacht unter Rühren in einer 20% Methanollösung von Hydrazin reduziert.

Eine Elektrolytlösung wird hergestellt, indem man 10 g Polyethylenoxidtriol (PEO), 0,89 g LiBF₄, 0,01 g Dibutylzinndilaurat, 0,85 g Tolylen-2,4-diisocyanat (TDI) und 1,0 g Propylencarbonat in 10 g Methylethylketon löst. Diese Elektrolytflüssigkeit wird mit 30 g des vorstehend hergestellten Polyanilins und mit 3 g Ruß versetzt. Man erhält eine Flüssigkeit zur Bildung einer festen Elektrolytschicht.

Die auf diese Weise hergestellte Flüssigkeit zur Bildung einer festen Elektrolytschicht wird unter Verwendung einer Auftragsvorrichtung schichtförmig auf die vorstehend hergestellte Verbundelektrode aufgebracht und 20 Minuten auf 70°C erwärmt. Dabei vernetzt das Polyethylenoxidtriol (PEO). Auf der Verbundelektrode bildet sich eine feste Elektrolytschicht 4b. 3 g "MicroPearl SP-205" werden in der vorstehend erwähnten Elektrolytflüssigkeit dispergiert. Diese Dispersion wird schichtförmig auf die feste Elektrolytschicht 4b aufgebracht.

Auf die der Polyanilinelektrode gegenüberliegende Oberfläche der festen Elektrolytschicht wird eine Glaselektrode, die aus einem Glasschichtträger 11 und einer darauf ausgebildeten Lithiumfolie 3 mit einer Dicke von 30 µm besteht, so aufgebracht, daß die Lithiumfolie 3 in Kontakt mit der festen Elektrolytschicht 4b kommt. Dabei wirkt ein Gewicht von 1 kg in senkrechter Richtung zur Elektrodenoberfläche ein. Man erhält eine Batterie, bei der es sich um die elektrochemische Vorrichtung Nr. 10 handelt.

In dieser Batterie ist kein Separator vorhanden. Der feste Elektrolyt besteht aus vernetztem Polyethylenoxid und LiBF₄. Die Gitterenergie des Elektrolyten beträgt 699 kJ/Mol und die Elektrolytsalzkonzentration 0,04.

Die in Fig. 2 mit d bezeichnete Dicke dieser Batterie wird gemessen. Die Batterie wird mit einer konstanten Spannung von 3,7 V aufgeladen, bis die theoretische Aufladungsspannung erreicht ist. Anschließend wird der Verluststrom der Batterie gemessen. Ferner wird die Batterie einem Ladungs-Entladungs-Test unterworfen, bei der der Ladungs- und Entladungsvorgang 100mal bei einem Strom von 0,01 mA und einer Spannung von 2,5 bis 3,7 V wiederholt wird. Dabei wird die Entladungskapazität der Batterie pro 1 g des aktiven Materials der positiven Elektrode, d.h. Polyanilin, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Beispiel 11

ITO wird in einer Fläche von 10 cm x 30 cm auf eine Polyesterfolie mit einer Dicke von 75 µm aufgebracht. Man erhält eine ITO-Elektrode.

3-Methylthiophen wird auf der vorstehenden ITO-Elektrode in einer Propylencarbonatlösung mit 50 millimolar Tetrabutylammoniumperchlorat durch elektrolytische Polymerisation bei einem konstanten Strom von 10 mA/cm² und einer Elektrizitätsmenge von 35 mC/cm² polymerisiert.

Anschließend wird eine Flüssigkeit zur Bildung einer festen Elektrolytschicht hergestellt, indem man 2 g "Micro Pearl SP-214", bei dem es sich um ein Copolymer (bestehend im wesentlichen aus Divinylbenzol-Copolymer) mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 14 µm handelt, in 10 g Methylethylketon herstellt. In der Dispersion werden 10 g Polyethylenoxidtriol (PEO), 1,24 g KClO₄, 0,01 g Dibutylzinndilaurat und 0,85 g Tolylen-2,4-diisocyanat (TDI) gelöst. Die auf diese Weise hergestellte Flüssigkeit zur Bildung einer festen Elektrolyt-

schicht wird auf die vorstehend erhaltene Elektrode durch Spritzbeschichtung unter Bildung einer festen Elektrolytschicht aufgebracht. Diese feste Elektrolytschicht wird 20 Minuten auf 70°C erwärmt, so daß das Polyethylenoxidtriol (PEO) vernetzt. Auf der der Poly-3-methylthiophen-Schicht gegenüberliegenden Oberfläche der festen Elektrolytschicht wird Gold in einer Dicke von 1000 Å aufgebracht. Man erhält eine elektrochrome Vorrichtung, bei der es sich um die erfindungsgemäße elektrochemische Vorrichtung Nr. 11 handelt.

Der feste Elektrolyt in dieser elektrochromen Vorrichtung besteht aus vernetztem Polyethylenoxid und KClO_4 . Die Gitterenergie des Elektrolyten beträgt 602 kJ/Mol und die Elektrolytsalzkonzentration 0,04.

Diese elektrochrome Vorrichtung wird einem Dotierungs-Entdotierungs-Test unterworfen, wobei ein Potential von $\pm 5,0$ V angelegt wird. Dabei werden die Farbänderungen der elektrochromen Vorrichtung beobachtet. Die Lebensdauer dieser elektrochromen Vorrichtung beträgt 50 Dotierungs- und Entdotierungs-Zyklen oder mehr. Die für die Farbänderung erforderliche Zeitspanne beträgt 30 Sekunden.

Beispiel 12

ITO wird in einer Fläche von 10 cm × 30 cm auf eine Polyesterfolie mit einer Dicke von 75 µm aufgebracht. Man erhält eine ITO-Elektrode.

3-Methylthiophen wird auf der vorstehenden ITO-Elektrode in einer Propylencarbonatlösung mit einem Gehalt an 50 millimolar Tetrabutylammoniumperchlorat durch elektrolytische Polymerisation bei einem konstanten Strom von 10 mA/cm² und einer Elektrizitätsmenge von 35 mC/cm² polymerisiert.

Anschließend wird eine Elektrolytflüssigkeit hergestellt, indem man 2 g "Micro Pearl SP-214" bei dem es sich um ein Copolymer (bestehend im wesentlichen aus Divinylbenzol-Copolymer) mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 14 µm handelt, in 10 g Propylencarbonat dispergiert. In dieser Dispersion werden 10 g Polyethylenoxidtriol (PEO), 1,24 g KClO_4 , 0,01 g Dibutylzinn-dilaurat und 0,85 g Tolylen-2,4-diisocyanat (TDI) gelöst. Diese Elektrolytlösung wird auf 80°C erwärmt. 10 g Polyvinylidenfluorid werden homogen mit der Elektrolytlösung vermischt. Man erhält eine Flüssigkeit zur Bildung einer festen Elektrolytschicht.

Die auf diese Weise hergestellte Flüssigkeit zur Bildung einer festen Elektrolytschicht wird durch Spritzbeschichtung auf die Poly-3-methylthiophenschicht der vorstehend hergestellten Elektrode aufgebracht. Man erhält eine feste Elektrolytschicht. Gold wird auf der der Poly-3-methylthiophenschicht gegenüberliegenden Oberfläche der festen Elektrolytschicht in einer Dicke von 1000 Å aufgebracht. Auf die Goldschicht wird eine ITO-Glaselektrode gelegt. Sodann wird 20 Minuten auf 70°C erwärmt, so daß es zu einer festen Haftung der Glaselektrode auf der festen Elektrolytschicht kommt. Man erhält die in Fig. 4 gezeigte elektrochrome Vorrichtung, bei der es sich um die erfindungsgemäße elektrochemische Vorrichtung Nr. 12 handelt.

Der feste Elektrolyt in dieser elektrochromen Vorrichtung besteht aus vernetztem Polyvinylidenfluorid, Propylencarbonat und KClO_4 . Die Gitterenergie des Elektrolyten beträgt 602 kJ/Mol und die Elektrolytsalzkonzentration 0,04.

Diese elektrochrome Vorrichtung wird einem Dotierungs-Entdotierungs-Test unter Anlegen eines Potentials von $\pm 5,0$ V unterworfen. Die Farbänderungen der elektrochromen Vorrichtung werden beobachtet. Die Lebensdauer dieser elektrochromen Vorrichtung beträgt 50 Dotierungs-Entdotierungs-Zyklen oder mehr. Die für die Farbänderung erforderliche Zeitspanne beträgt 1 Sekunde.

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Abänderung, daß die kugelförmigen Keramikeilchen in der in Beispiel 1 verwendeten Flüssigkeit zur Bildung einer festen Elektrolytschicht weggelassen werden. Man erhält eine Vergleichsbatterie, bei der es sich um die elektrochemische Vergleichsvorrichtung Nr. 1 handelt.

Der feste Elektrolyt in dieser elektrochemischen Vorrichtung besteht aus vernetztem Polyethylenoxid und LiBF_4 . Die Gitterenergie des Elektrolyten beträgt 699 kJ/Mol und die Elektrolytsalzkonzentration 0,04.

Die Dicke dieser Batterie wird gemäß Beispiel 1 gemessen. Die Batterie wird in Bezug auf Verluststrom und Ladungs- und Entladungs-Eigenschaften bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 2

Beispiel 2 wird wiederholt, mit der Abänderung, daß die LiBF_4 -Menge in der in Beispiel 2 verwendeten Flüssigkeit zur Bildung einer festen Elektrolytschicht von 0,85 g auf 0,43 g gesenkt wird. Man erhält eine Vergleichsbatterie, bei der es sich um die elektrochemische Vergleichsvorrichtung Nr. 2 handelt.

Der feste Elektrolyt in dieser elektrochemischen Vorrichtung besteht aus vernetztem Polyethylenoxid und LiBF_4 . Die Gitterenergie des Elektrolyten beträgt 699 kJ/Mol und die Elektrolytsalzkonzentration 0,02.

Die Dicke dieser Batterie wird gemäß Beispiel 1 gemessen. Die Batterie wird in Bezug auf Verluststrom und Ladungs-Entladungs-Eigenschaften bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel

Beispiel 2 wird wiederholt, mit der Abänderung, daß die Menge an LiBF_4 in der in Beispiel 2 verwendeten Flüssigkeit zur Bildung der festen Elektrolytschicht von 0,85 auf 0,2 g gesenkt wird. Man erhält eine Vergleichsbatterie, bei der es sich um die elektrochemische Vergleichsvorrichtung Nr. 2 handelt.

Der feste Elektrolyt in dieser elektrochemischen Vorrichtung besteht aus vernetztem Polyethylenoxid und LiBF_4 . Die Gitterenergie des Elektrolyten beträgt 778 kJ/Mol und die Elektrolytsalzkonzentration 0,04.

Die Dicke dieser Batterie wird gemäß Beispiel 1 gemessen. Die Batterie wird in Bezug auf Verluststrom und

Ladungs-Entladungs-Eigenschaften bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 4

Beispiel 11 wird wiederholt, mit der Abänderung, daß die kugelförmigen Teilchen "Micro Pearl SP-214") aus der in Beispiel 11 verwendeten Flüssigkeit zur Bildung der festen Elektrolytschicht weggelassen werden. Man erhält eine elektrochrome Vergleichsvorrichtung, bei der es sich um die elektrochemische Vergleichsvorrichtung Nr. 4 handelt.

Der feste Elektrolyt dieser elektrochemischen Vorrichtung besteht aus vernetztem Polyethylenoxid und KClO_4 . Die Gitterenergie des Elektrolyten beträgt 602 kJ/Mol und die Elektrolytsalzkonzentration 0,02.

Diese elektrochrome Vergleichsvorrichtung wird einem Dotierungs-Entdotierungs-Test unter Anlegen eines Potentials von $\pm 5,0$ V unterworfen. Die Farbänderungen in der elektrochromen Vorrichtung werden beobachtet. Die Lebensdauer dieser elektrochromen Vorrichtung in Bezug auf Dotierung und Entdotierung beträgt 6 bis 7 Zyklen. Die für die Farbänderung erforderliche Zeitspanne beträgt 60 Sekunden.

Tabelle 1

Bewertung der Batterien

	Dicke der Batterie (μm)	Verlust-Strom (mA)	Entladungskapazität (mA · h/g)* nach dem 1. Ladungs-Entladungs-Zyklus	Abnahme (%)
Beispiel 1	10	0	116	15
Beispiel 2	40	0	112	21
Beispiel 3	37	0	120	10
Beispiel 4	3,5	0	108	12
Beispiel 5	4	0	120	10
Beispiel 6	3	0	102	9
Beispiel 7	3,5	0	125	10
Beispiel 8	29	0	138	15
Beispiel 9	7,5	0	300	12
Beispiel 10	67	0	98	7
Vergleichsbeispiel 1	11	0,01	—	—
Vergleichsbeispiel 2	29	0	88	10
Vergleichsbeispiel 3	30	0	67	12

*) Entladungskapazität pro 1 g aktivem Material der positiven Elektrode.

Patentansprüche

1. Elektrochemische Vorrichtung, enthaltend
 - mindestens ein Paar Elektroden; und
 - einen dazwischen angeordneten festen oder feststoffähnlichen Verbundelektrolyten, der im wesentlichen gleichmäßige, kugelförmige Teilchen enthält, die im festen oder feststoffähnlichen Verbundelektrolyten dispergiert sind.
2. Elektrochemische Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kugelförmigen Teilchen keine oder im wesentlichen keine Elektronenleitfähigkeit besitzen.
3. Elektrochemische Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kugelförmigen Teilchen eine Elektronenleitfähigkeit von 10^{-10} S/cm oder weniger aufweisen.
4. Elektrochemische Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die kugelförmigen Teilchen Ionenleitfähigkeit besitzen.
5. Elektrochemische Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der feste oder feststoffähnliche Verbundelektrolyt ein polymeres Material, ein Elektrolytsalz und die gleichmäßigen, kugelförmigen Teilchen enthält.
6. Elektrochemische Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die kugelförmigen Teilchen keine oder im wesentlichen keine Elektronenleitfähigkeit besitzen.
7. Elektrochemische Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die kugelförmigen Teilchen eine Elektronenleitfähigkeit von 10^{-10} S/cm oder weniger besitzen.
8. Elektrochemische Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die kugelförmigen Teilchen Ionenleitfähigkeit besitzen.
9. Elektrochemische Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kugelförmigen Teil-

— Leerseite —

chen aus Kunststoffmaterial aus der Gruppe Phenolharz, vernetztes Divinylbenzol-Polymer, Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Nylon, Polyethylen, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Copolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid und Polymere mit einem Gehalt an einem dieser Copolymeren als Seitenketten hergestellt sind.

10. Elektrochemische Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kugelförmigen Teilchen aus anorganischen Materialien aus der Gruppe Kronglas, NASICON, LISICON, Aluminiumoxid und Titandioxid hergestellt sind.

11. Elektrochemische Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kugelförmigen Teilchen einen Durchmesser von 0,1 µm bis 50 µm aufweisen.

12. Elektrochemische Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Volumenanteil der im festen oder feststoffähnlichen Verbundelektrolyten dispergierten kugelförmigen Teilchen etwa 0,1 bis etwa 50 Vol.-% des festen oder feststoffähnlichen Verbundelektrolyten beträgt.

13. Elektrochemische Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrolytsalz im festen oder feststoffähnlichen Elektrolyten aus einem Anion der Formel BR_4^- , worin R einen Alkylrest, eine Phenylgruppe oder ein Halogenatom bedeutet, und einem Gegenkation besteht, wobei das Elektrolytsalz eine Gitterenergie von 750 kJ/Mol oder weniger aufweist und die Elektrolytsalzkonzentration 0,04 oder mehr, angegeben als Elektrolytsalzkonzentration pro Ionendissoziationsgruppe beträgt.

14. Elektrochemische Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Batterie handelt.

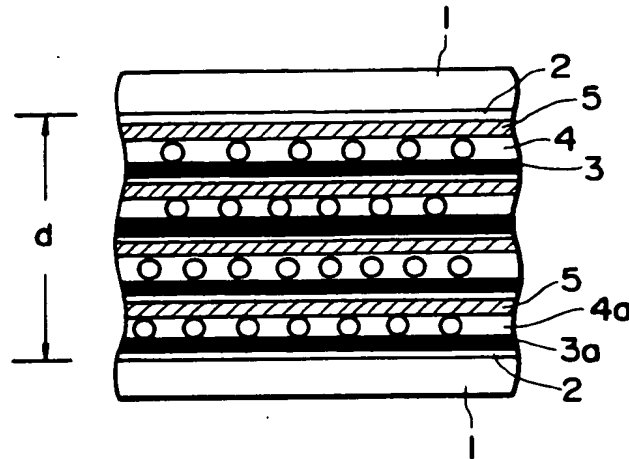
15. Elektrochemische Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine elektrochrome Vorrichtung handelt.

3920129

Nummer:
Int. Cl. 4
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

39 20 129
H 01 M 6/12
20. Juni 1989
28. Dezember 1989

FIG. 1



37*

FIG. 2

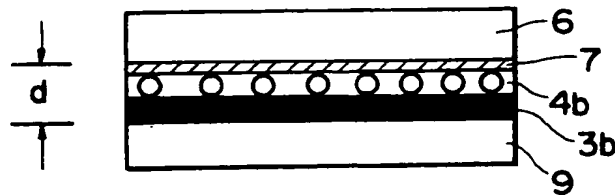


FIG. 3

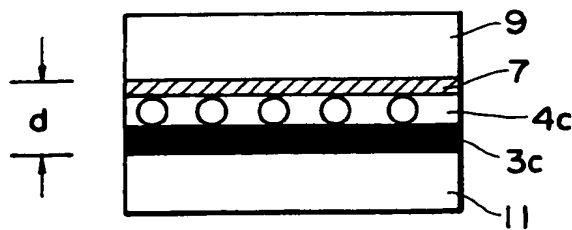


FIG. 4

